

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клодель Б., Брейсс М., Фор Л., Генин М. Явления люминесценции на поверхности и модель электронных энергетических уровней полупроводниковых катализаторов // Журнал физической химии. — 1978. — Т. 52. — № 12. — С. 3080–3086.
2. Шигалов С.Х., Тюрин Ю.И., Стыров В.В., Толмачева Н.Д. Гетерогенная хемилюминесценция катализаторов-кристаллофосфоров в смеси CO+O // Кинетика и катализ. — 2000. — Т. 41. — № 4. — С. 586–592.
3. Шигалов С.Х. Люминесценция поверхности твердых тел, возбуждаемая в гетерогенных реакциях с участием кислородных и кислородсодержащих частиц: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Норильск, 1989. — 211 с.
4. Стыров В.В., Толмачева Н.Д., Тюрин Ю.И., Шигалов С.Х. Гетерогенная хемилюминесценция кристаллофосфоров в продуктах диссоциации диоксида серы // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2000. — № 4. — С. 68–74.
5. Чистякова Н.В., Плотникова Е.Ю. Статистическое моделирование процесса диффузии атомов кислорода в люминофоре Y_2O_3-Bi // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды V Междунар. конф. студентов и молодых учёных. — Томск, 2008. — С. 105–107.
6. Шигалов С.Х., Емельянов В.Н., Катаев А.Н., Тюрин Ю.И. Установка для изучения неравновесных атомно-молекулярных и электронных процессов на поверхности твердых тел // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Тр. IV Междунар. науч. конф. — Томск, 2004. — С. 316–320.
7. Бреннан Д. Атомизация двухатомных молекул на металлах // Катализ. Физико-химия гетерогенного катализа // Под ред. С.З. Рогинского. — М.: Мир, 1967. — С. 288–317.
8. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. — М.: Атомиздат, 1960. — 240 с.
9. Басов Л.Л., Котельников В.А., Солоницын Ю.П. Фотодиссоциация простых молекул на окисных адсорбентах // Спектроскопия фотопревращений в молекулах / Под ред. Б.А. Свешикова. — Л.: Наука, 1977. — С. 228–238.
10. Гранкин В.П., Николаев И.А., Стыров В.В., Тюрин Ю.И. Адсорболоминесценция кристаллов в молекулярных пучках кислорода // Теоретическая и экспериментальная химия. — 1981. — Т. 17. — № 6. — С. 757–773.
11. Breyss M., Claydel B., Faure L., Guenin M. Chemiluminescence induced by catalysis. Part III. Luminescent transitions of Europium ions in a Thoria matrix during the catalysis of carbon monoxide oxidation // Rare Earths Mod. Sci. and Technol. — N.Y.-L., 1978. — P. 99–105.

Поступила 25.11.2008 г.

УДК 539.21

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ, ИНИЦИИРУЕМАЯ ПРЕАДСОРБИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Ю.И. Тюрин, С.Х. Шигалов*, В.Н. Емельянов*, А.Н. Катаев*, Ю.В. Маловичко*, Е.Ю. Плотникова

Томский политехнический университет

E-mail: tyurin@tpu.ru

*Норильский индустриальный институт

E-mail: fizika@norvuz.ru

Изучена гетерогенная люминесценция, возбуждаемая при напуске потока молекулярных кислородосодержащих частиц на люминофоры $Zn_2SiO_4:Mn$ и $Y_2O_3:Bi^{3+}$, поверхности которых предварительно заполнены молекулами оксида углерода, кислорода или оксида азота. Определены скорости и сечения процессов рекомбинации $N_2O+CO-L \rightarrow CO_2-L+N_2$ ($\sigma=5 \cdot 10^{-22}$ см², 400 K); $O_2+CO-L \rightarrow CO_2-L$ ($\sigma=2 \cdot 10^{-22}$ см², 400 K); $CO+O_2-L \rightarrow CO_2-L$ ($\sigma=2 \cdot 10^{-22}$ см², 550 K); $CO+N_2O-L \rightarrow CO_2-L+N_2$ ($\sigma=7 \cdot 10^{-22}$ см², 550 K) на образцах $Zn_2SiO_4:Mn$, $Y_2O_3:Bi$.

Ключевые слова:

Поверхность, люминесценция, твердое тело, адсорбция атомов, рекомбинация атомов, кислородосодержащие частицы.

Введение

Гетерогенная хемилюминесценция (ГХЛ) — люминесценция, возбуждаемая при протекании химических реакций на поверхности твердых тел [1, 2].

Возбуждение ГХЛ осуществляется в актах сильноэкзотермических превращений на поверхности и в процессах электронного обмена между твердым телом и адсорбатом.

Таковыми актами являются адсорбция атома или молекулы, чаще всего кислорода, на поверхностной анионной вакансии или атоме избыточного метал-

ла оксида и стадия рекомбинации ранее адсорбированных атомов между собой или ударной рекомбинации адсорбированного атома с газофазным.

Твердое тело стабилизирует продукты реакции, являясь акцептором энергии колебательного и электронного возбуждения и преобразует энергию химической реакции в энергию люминесцентного излучения. Кинетические, стационарные и спектральные характеристики ГХЛ определяются элементарными актами взаимодействия газ-поверхность и могут быть использованы в качестве метода наблюдения, контроля и изучения как активной

газовой атмосферы, так и состояния поверхности твердого тела и взаимодействия объема твердого тела с поверхностью.

В работе изучена люминесценция кристаллофосфоров $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$, возбуждаемая предварительно адсорбированными кислородо-содержащими молекулами (N_2O , CO , O_2), и проведен анализ данных об электронных и атомно-молекулярных процессах на поверхности твердых тел, находящихся в контакте с указанными газами. Методика и техника эксперимента описана в [3].

Экспериментальные и теоретические результаты

При напуске молекул оксида азота с плотностью потока $j_{\text{N}_2\text{O}} = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ на поверхность эффективного катодолюминофора $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ с предварительно адсорбированными молекулами CO (предадсорбция 13 мин. при $T_{\text{Zn}_2\text{SiO}_4} = 295 \text{ К}$ в атмосфере CO при давлении 65 Па), с последующим нагревом до температуры 400 или 500 К и откачкой в течение 2 мин. до $P_{\text{CO}} = 27 \text{ мПа}$, наблюдается вспышка люминесценции образца [1], кинетические кривые люминесценции $I(t)$ имеют экспоненциальный характер на участках затухания, рис. 1:

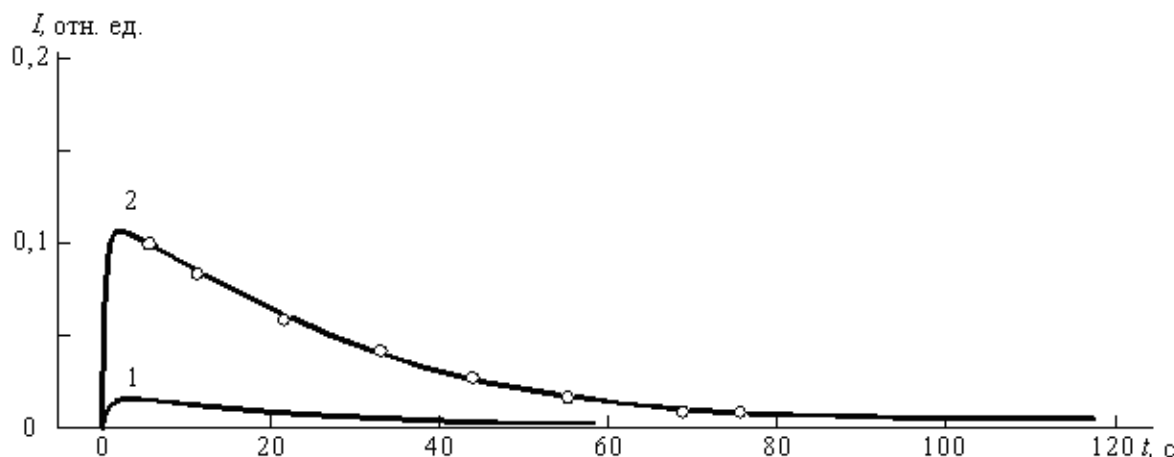


Рис. 1. Вспышки люминесценции I ($\lambda_{\text{max}} = 523 \text{ нм}$) при напуске молекул N_2O ($j_{\text{N}_2\text{O}} = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) на поверхность $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, предварительно заполненную молекулами CO-L . Температура образца: 1) 400; 2) 550 К

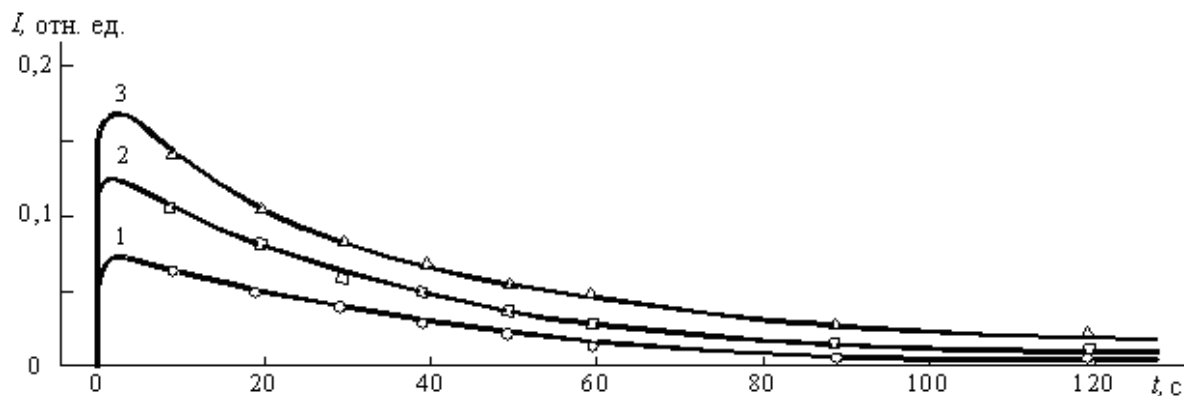


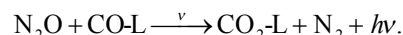
Рис. 2. Вспышки люминесценции виллемита ($\lambda_{\text{max}} = 523 \text{ нм}$) при напуске молекул O_2 ($j_{\text{O}_2} = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) на поверхность $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, предварительно заполненную молекулами CO-L . Температура образца: 1) 400, 2) 550, 3) 625 К

$$I(t) = I_0 \exp(-\nu t); \quad I(t) = 0,13 \exp(-3,65 \cdot 10^{-2} t),$$

при $T = 550 \text{ К}$ (I – отн. ед., t – с).

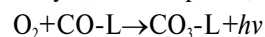
Здесь $\nu = \sigma j_{\text{N}_2\text{O}}$, где σ – сечение адсорбции N_2O , $j_{\text{N}_2\text{O}}$ – плотность потока молекул оксида азота.

Скорость роста люминесценции на начальных участках кинетических кривых лимитируется скоростью поступления молекул N_2O на образец и является практически постоянной. Данному виду кинетических кривых в наибольшей степени отвечает возбуждение люминесценции в процессе окисления CO-L в реакции первого порядка за счёт избытка N_2O :



Сечение этого процесса при 550 К составляет $\sigma = \nu / j_{\text{N}_2\text{O}} = 2,5 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$.

Экспоненциальные кривые затухания люминесценции $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ $I(t) = I_0 \exp(-\nu t)$ наблюдаются и при напуске молекул O_2 на предадсорбированный CO-L (прежние условия предадсорбции CO на поверхности $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$), рис. 2, кривые 1–3. В этом случае наблюдается люминесцентное свечение $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, возбуждаемое в реакции



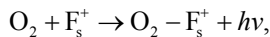
Параметры, аппроксимирующие кинетические кривые затухания свечения, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения параметров люминесценции $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ при гетерогенной рекомбинации кислорода O_2 с преадсорбированным оксидом углерода CO-L

T, K	I_0 , отн. ед.	$\nu \cdot 10^{12}, \text{с}^{-1}$	$\sigma \cdot 10^{22}, \text{см}^2$
400	0,082	2,30	1,3
550	0,130	2,28	1,6
625	0,129	2,50	1,8

Кинетические кривые люминесценции на люминофоре $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ с преадсорбированным CO-L (те же условия преадсорбции) при напуске молекул N_2O или O_2 представлены на рис. 3, кривые 1 и 2 соответственно. На этом же рисунке приведена кинетическая кривая адсорболоминесценции $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ в молекулярном кислороде (AL_{O_2}), кривая 3, при напуске O_2 на «чистую» поверхность $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$, полученную после длительной термовакuumной обработки (12 ч. при давлении 10^{-5} Па при 600 К).

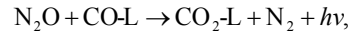
На начальных участках спада $I(t)$ кривых 1–3, сразу после всплеска люминесценции $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$, проявляется общая быстрая стадия, связанная, вероятно, с взаимодействием налетающего потока молекул с собственными дефектами поверхности $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$, вероятно F_s^+ -центрами или атомами избыточного металла [2]:



$$I(t) = 1,1 \exp(-0,24t),$$

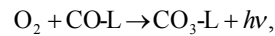
кривая 3 (I – отн. ед., t – с), $\sigma_{\text{O}_2} = 1,6 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$ при 400 К; $j_{\text{O}_2} = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Далее идёт медленная стадия люминесценции $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$, скорость которой определяется теми же, что и для образца $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$, реакциями:



$$I(t) = 0,08 \exp(-0,058t),$$

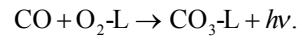
$$\sigma = 5 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2, \quad (400 \text{ К}),$$



$$I(t) = 0,11 \exp(-0,026t),$$

$$\sigma = 2 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2, \quad (400 \text{ К}).$$

Быструю стадию в кинетических кривых затухания люминесценции удастся исключить, «залечив» поверхностные дефекты окислением атомов сверхстехиометричного иттрия на поверхности $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ кислородом [2]. После такой обработки кинетическая кривая люминесценции во всём временном интервале затухания свечения описывается одной экспонентой, рис. 4, кривая 1. Предварительная сорбция молекулярного кислорода на поверхности $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}$ проведена в течении 15 мин при 300 К и $P_{\text{O}_2} = 65$ Па. Затем выполнена быстрая откачка кислорода с прогревом до рабочей температуры 550 К и осуществлен напуск CO , рис. 4, кривая 1:



Спад интенсивности в это случае строго экспоненциален

$$I(t) = 0,11 \exp(-0,032t),$$

$$\sigma = 2 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2, \quad (550 \text{ К}).$$

Предварительное заполнение поверхности N_2O не ведёт к такой же полноте «залечивания» дефектов, как в случае с O_2 . После воздействия N_2O имеется участок быстрого спада люминесценции, рис. 4 (кривая 2) (при $t < 5$ с). Более медленная стадия с относительной вероятностью $\nu = 0,096 \text{ с}^{-1}$

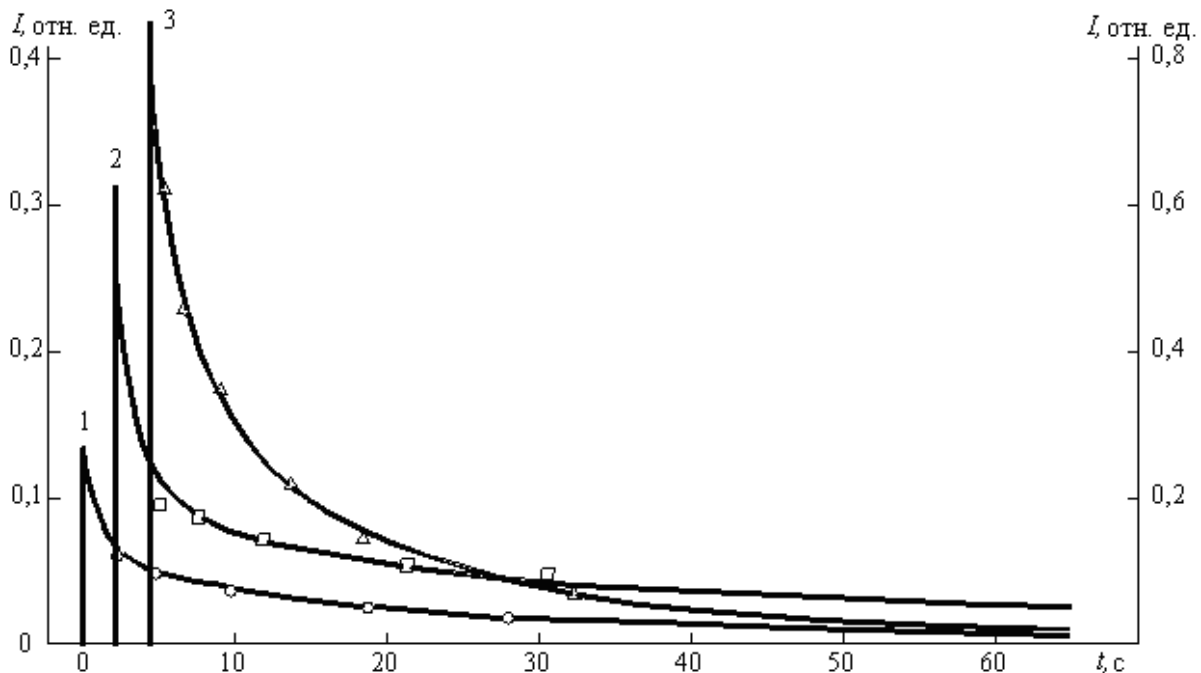


Рис. 3. Всплески люминесценции $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 503 \text{ нм}$), 400 К при напуске молекул: 1) N_2O ($j_{\text{N}_2\text{O}} = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) и 2,3) O_2 ($j_{\text{O}_2} = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) на образец $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Bi}$. Поверхность: 1,2) оксида с преадсорбированным CO-L ; 3) после термовакuumной обработки

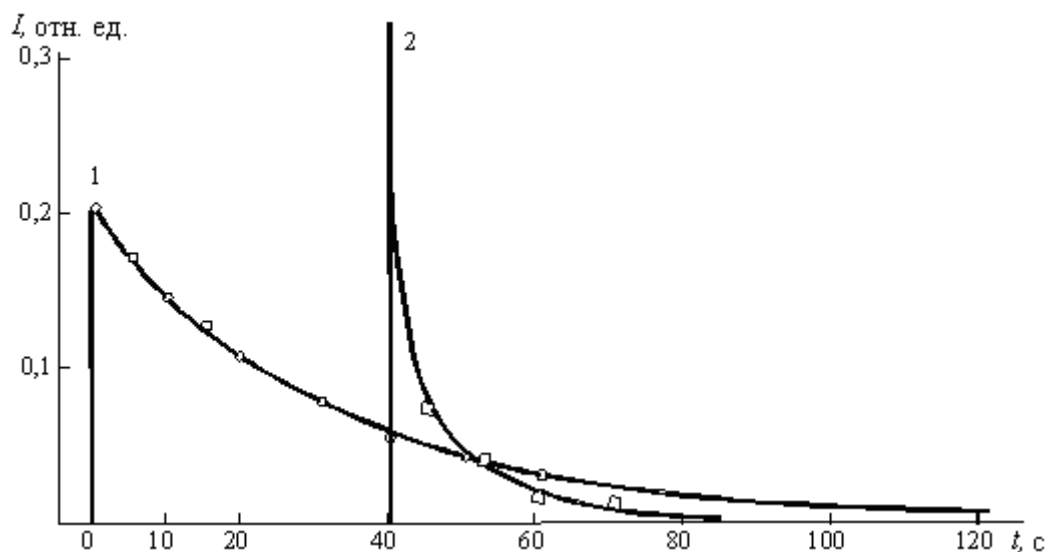
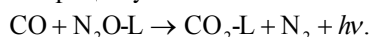


Рис. 4. Вспышки люминесценции $Y_2O_3:Bi^{3+}$ ($\lambda_{\max}=503$ нм, 550 К) при напуске молекул CO $j_{CO}=1,9 \cdot 10^{20}$ см $^{-2}$ ·с $^{-1}$ на поверхность люминофора с предадсорбированными: 1) O_2 и 2) N_2O

$$I(t) = 0,06 \exp(-0,096t),$$

$$\sigma = 7 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2, \quad (550 \text{ К}, t > 5 \text{ с}),$$

относится к процессу



Обнаруженный эффект испускания квантов света твердыми телами при напуске кислородосодержащих газов на их поверхность, содержащую заранее адсорбированные атомы или молекулы других газов, позволяет получить важную информацию о параметрах межмолекулярного взаимодействия газовых частиц на поверхности в одно- и двухкомпонентных газовых смесях (константы скорости, эффективные сечения, энергии активации), а также о механизмах их протекания. Это выдвигает люминесцентный метод в ряд эффективных способов с технологией «in situ» исследования атомно-молекулярных процессов на поверхности конденсированных сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стыров В.В., Тюрин Ю.И. Неравновесные хемосорбционные эффекты на поверхности твердых тел. — М.: Энергоатомиздат, 2003. — 507 с.
2. Шигалугов С.Х., Стыров В.В., Тюрин Ю.И., Кротов Ю.В. Гетерогенная хемилюминесценция с участием предадсорбированных атомов и молекул // III Всеросс. совещ. по хемилюминесценции: Тез. докл. — Рига, 1990. — С. 147–148.
3. Тюрин Ю.И., Шигалугов С.Х., Емельянов В.Н., Катаев А.Н., Маловичко Ю.В., Плотникова Е.Ю. Люминесценция поверхности твердых тел, инициируемая предадсорбированными атомами кислорода // Известия Томского политехнического университета. — 2009. — Т. 314. — № 2. — С. 125–131.

Выводы

1. Изучены кинетические процессы люминесценции, возбуждаемой при взаимодействии с налетающими из газовой фазы невозбужденными молекулами O_2 , CO , N_2O с поверхностью кристаллофосфоров $Zn_2SiO_4:Mn$ и $Y_2O_3:Bi^{3+}$, на которые предварительно адсорбированы частицы O_2-L , N_2O-L , $CO-L$.
2. Люминесцентным методом определены скорости и сечения процессов рекомбинации $N_2O+CO-L \rightarrow CO_2-L+N_2$ ($\sigma=5 \cdot 10^{-22}$ см 2 , 400 К); $O_2+CO-L \rightarrow CO_3-L$ ($\sigma=2 \cdot 10^{-22}$ см 2 , 400 К); $CO+O_2-L \rightarrow CO_3-L$ ($\sigma=2 \cdot 10^{-22}$ см 2 , 550 К); $CO+N_2O-L \rightarrow CO_2-L+N_2$ ($\sigma=7 \cdot 10^{-22}$ см 2 , 550 К) на образцах $Zn_2SiO_4:Mn$, $Y_2O_3:Bi$.

4. Вайнер В.С., Вейнгер А.И. Исследование образования и превращений точечных дефектов в монокристаллах Y_2O_3 // Физика твердого тела. — 1977. — Т. 19, вып. 2. — С. 528–532.
5. Чистякова Н.В., Плотникова Е.Ю. Статистическое моделирование процесса диффузии атомов кислорода в люминофоре Y_2O_3-Bi // Перспективы развития фундаментальных наук: Труды V Междунар. конф. студентов и молодых учёных. — Томск, 2008. — С. 105–107.

Поступила 25.11.2008 г.